

In-situ 졸-겔 공정을 이용한 유기/무기 전도성 고분자 복합재료 필름의 제조

이영관[†] · 김종성 · 손용근*

성균관대학교 화학공학과, *화학과

(1998년 8월 24일 접수)

The Preparation of Organic/Inorganic Conducting Polymer Composite Films Using *In-situ* Sol-Gel Process

Youngkwan Lee[†], Jongsung Kim, and Yongkeun Son*

Department of Chemical Engineering, *Department of Chemistry, Sungkyunkwan University,
Chunchun-Dong, Jangan-Ku, Suwon 440-746, Korea

[†]e-mail : yklee@yurim.skku.ac.kr

(Received August 24, 1998)

요약: 전도성 고분자인 poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT)과 졸-겔 공정에 의하여 제조한 실리카를 이용하여 새로운 전도성 복합재료를 제조하였다. PEDOT는 밴드갭이 낮아 산화상태에서 높은 전기전도도와 광학적 투명성을 나타내는 장점이 있으며, 실리카는 우수한 경도와 유리 와 같은 피착면과의 좋은 접착력을 제공할 수 있다. 이러한 두 가지 물질의 장점을 동시에 이용함과 동시에 간편한 가공공정을 위하여, 본 연구에서는 유기 규소화합물인 tetraethylorthosilicate (TEOS)와 PEDOT 복합재료를 *in-situ* 졸-겔 공정을 이용하여 제조하였다. 복합재료 제조시에 제조조건에 따른 물성의 변화를 관찰하였으며, 약 100 S/cm 전기전도도와 80% 이상의 투명도 및 9 H의 연필심 경도를 나타내는 우수한 전도성 코팅재료를 개발하였다.

ABSTRACT: A novel conducting composite material has been prepared by using conducting poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) and silica network produced by sol-gel process. The doped PEDOT exhibited excellent conductivity and transparency due to the low bandgap in nature, and silica network provided good mechanical properties and adhesion to the surface of silica glass. In order to utilize the advantages of these materials as well as to serve convenient process, the conducting composite of PEDOT and silica was produced by the *in-situ* sol-gel process of tetraethylorthosilicate. Physical properties were monitored with varying reaction conditions and the excellent conductive coating materials exhibiting 100 S/cm conductivity, 80% transparency, and 9 H pencil hardness was prepared.

Keywords: conducting composite, PEDOT, TEOS, *in-situ* sol-gel process.

서 론

전도성 고분자는 우수한 전기전도성을 나타내지만 기계적 성질, 가공성 및 대기 안정성 등의 단점 때문에 실제 응용에 많은 제한이 따르고 있다. 이와 같은 단점을 극복하기 위하여 여러 가지 방법들이 제안되

었다. 전도성 고분자의 불용성을 개선하여 가공성을 향상시키기 위한 방법으로는, 단량체의 구조를 변형하거나,^{1,2} 가용성이 있는 전구체를 합성하거나,³ 특수한 도판트를 이용하여 전도성 고분자에 가용성을 부여하는 방법이 소개된 바 있다.^{4,5} 또한, 전도성 고분자의 취약한 기계적 성질을 보완하기 위해서는 전도성 고

분자와 일반 범용 고분자와의 블렌드나 복합재료를 이용하는 방법 등이 사용된 바 있다.⁶ 이들 여러 가지 방법 중에서 복합재료를 제조하는 방법은, 가장 간편한 공정으로 전도성 고분자의 가공성을 향상시키고 동시에 기계적 성질을 보완할 수 있는 방법으로 많은 관심을 끌고 있다. 전도성 복합재료를 제조하는 일반적인 방법은, 범용 고분자를 매트릭스로 이용하여 전도성 고분자의 단량체를 매트릭스 내로 주입하여 산화제에 노출시켜 중합하거나,⁷ 산화제를 매트릭스 내에 주입한 후 전도성 단량체에 노출시켜 중합하는 방법들이 사용되고 있다.⁸

최근 새로운 개념의 복합재료를 제조하는 방법으로 유기 고분자와 졸-겔 공정을 통하여 제조되는 무기 고분자의 하이브리드 형의 복합재료가 소개되어 많은 관심을 끌고 있다.⁹ 복합재료에 무기 고분자가 도입되면, 우수한 열적 안정성과 기계적 성질 때문에 유기 고분자의 물리적인 성질을 보완하여 줄 수 있는 장점이 있으며, 또한 유리와 같은 무기재료와의 접착력이 우수하며 투명성을 나타내기 때문에 코팅재료나 광학 재료로 이용될 수 있어 부식방지제, 금형방지제 등으로 광범위하게 이용될 수 있는 장점을 제공할 수 있다. 이와 같이 무기 고분자의 장점을 활용하기 위하여 silicon, aluminum, titanium, zirconium 등의 alkoxide 화합물 등과 같은 다양한 물질들이 무기-유기 하이브리드 복합재료 제조를 위하여 사용되고 있다.¹⁰⁻¹²

전도성 고분자를 실제 응용할 때의 또 다른 제약은 광학적인 투명성의 결여이다. 전도성 고분자는 산화상태에서의 밴드갭 특성상, 광범위한 가시광선 영역의 빛을 흡수하기 때문에 색깔을 띄게 되는데, 대부분이 검은 색이거나 검푸른 색을 나타내고 있다. 따라서 투명성을 요하는 곳에서의 응용은 제한적일 수밖에 없다. 최근 투명성이 개선된 새로운 구조의 전도성 고분자가 소개되었는데, 이는 thiophene의 구조에서 3,4번 위치에 ethylenedioxy 그룹이 환의 형태로 치환되어 있는 물질인 3,4-ethylenedioxythiophene (EDOT)이다.¹³⁻¹⁵ EDOT은 화학적으로나 전기화학적으로 쉽게 중합이 가능하며 이렇게 형성된 전도성 고분자인 poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT)은 공기나 열에 대한 안정성이 매우 우수하며, 광학적인 투명성이 뛰어난 장점이 있다.

본 연구에서는, 투명하며 우수한 경도와 전기전도도를 나타낼 수 있는 코팅재료를 개발하기 위하여 전도성 고분자인 PEDOT과 유기 규소화합물과의 복합재료를 *in-situ* 졸-겔 공정을 이용하여 제조하였다.

실 험

시 약. 전도성 고분자 제조에 사용된 단량체인 3,4-ethylenedioxythiophene (EDOT)은 Bayer사의 시약(Baytron M)을 감압증류하여 사용하였으며, 산화제로는 ferric toluenesulfonate (FTS)가 *n*-butanol에 40 wt%로 녹아 있는 Bayer사의 시약(Baytron C)과 Acros사의 ferric chloride (98%)를 정제과정 없이 사용하였다. 도판트로는 Aldrich와 TCI사의 1급 시약인 anthraquinone-2-sulfonic acid sodium salt (AQSA)와 dodecylbenzenesulfonic acid (soft type) (DBSA)를 사용하였다. 전도성 고분자를 제조하기 위한 용매로는 Duksan사의 1급 *n*-butanol을 정제 없이 사용하였다. 복합재료 제조에 사용된 유기규소화합물은 Aldrich사의 99% tetraethylorthosilicate (TEOS)를 사용하였으며 수화반응을 위한 H₂O는 3차 증류수를 사용하였다. 산 촉매로는 Merck사의 65% nitric acid를 사용하였다. TEOS의 용매로는 덕산사의 1급시약인 *iso*-propyl alcohol (IPA)과 *n*-butanol을 혼합하여 사용하였다.

실리카 졸의 제조. 실리카 졸의 제조는 알코올/물 혼합용액에서 산 촉매 조건하에서 수행하였다. IPA와 *n*-butanol의 (3/1, wt/wt) 혼합용매에 TEOS의 함량을 전체 혼합용액의 10 wt%로 고정하고 개시제인 H₂O의 양은 TEOS의 8배의 몰비로 사용하였다.^{16,17} 그리고 제조된 혼합용액에 촉매로 질산을 첨가하여 pH가 약 1.5 정도로 조절하였다. 제조된 용액이 충분한 수화 작용을 거쳐 졸이 되도록 상온에서 약 4시간 정도 숙성하였으며 겔상으로의 전이를 막기 위하여 4 °C에서 냉장 보관하였다. 실리카 졸이 겔화된 후 최종 고형분의 무게는 실리카 졸의 약 5 wt%이다.

전도성 고분자의 제조. 전도성 고분자의 제조는 화학적 중합 방법을 이용하였으며, EDOT와 산화제와의 비는 1:2.25 몰비로 고정하였다. 이때 사용되는

산화제로는 FTS와 FeCl₃를 사용하였으며 중합용매로는 *n*-butanol을 사용하였다. 전도성 고분자 필름을 제조하기 위하여는 제조된 단량체/산화제 용액을 유리판 위에 스핀 코팅한 후 110-150 °C로 가열하여 중합을 유도하였다.

복합재료의 제조. 복합재료를 제조하기 위하여는 실리카 졸의 겔화 반응과 EDOT의 중합을 동시에 수행할 수 있는 *in-situ* 중합 공정을 선택하였다. 제조된 실리카 졸에 EDOT와 산화제 용액을 혼합하여 복합 실리카 용액을 제조하였다. 복합 실리카 용액을 유리 기판 위에 스핀 코팅한 후, 약 150 °C에서 1시간 가열하여 EDOT의 중합과 동시에 실리카 겔을 제조하였다.

분석. 전기전도도는 Keithley사의 236 source measure unit를 사용하여 two probe method로 상온에서 표면 전기전도도를 측정하였으며, 막의 두께는 alpha-step 500 (surface profilometer)를 이용하여 측정하였다. 또한 ATI사의 UV2 1000E UV/Vis spectrophotometer를 사용하여 광학 특성을 분석하였으며, 필름의 투명도는 400~800 nm까지의 투과도를 적분하여 계산하였다. 또한 BAS사의 100B potentiostat와 Hewlett Packard사의 HP 8453 UV/Vis spectrophotometer를 이용하여 산화-환원 상태 변화에 따른 광학 특성의 변화를 분석하였다. 복합재료의 열분해 온도는 Perkin Elmer사의 TGA 7 (thermogravimetric analyzer)을 사용하여 10 °C/min의 승온 속도로 분석하였다. 막경도는 ASTM D 3363-92a에 따른 연필심 경도를 측정하였다.

결과 및 고찰

전도성 고분자의 제조. 전도성 고분자를 제조하기 위하여 EDOT 단량체와 산화제인 FTS를 용매인 *n*-butanol에 녹여 용액을 제조한 후 유리판 위에 스핀코팅하여 박막을 제조하였다. 이 때 단량체와 산화제의 비는 1 : 2.25 몰비로 고정하였다.¹⁸ EDOT의 중합은 실리카의 졸-겔 공정의 온도를 고려하여 130 °C에서 가열하여 중합을 유도하였으며, 중합시간의 변화에 따른 전기전도도의 변화를 Fig. 1에 나타내었다. 중합이 진행됨에 따라 전기전도도는 증가하다가

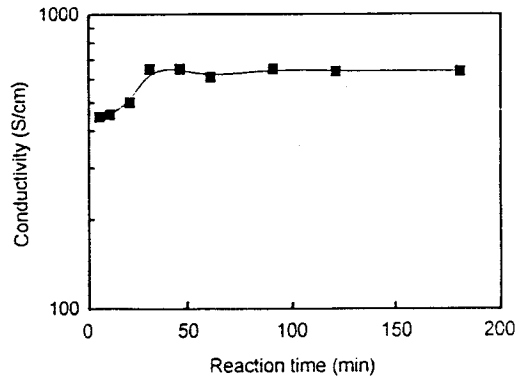


Figure 1. Conductivity of PEDOT depending on reaction time (Reaction condition; EDOT / FTS = 1 / 2.25 mol ratio at 130 °C).

30분 이상에서는 더 이상 증가하지 않음을 관찰할 수 있다. 따라서 30분의 반응에서 중합이 완료되는 것으로 유추할 수 있다. 또한 동일한 온도에서 3시간 동안 방치하였을 때도 전기전도도의 변화가 없으므로 보아 고온에서의 안정성도 우수한 것으로 판단된다.

또한 산화제로 FTS와 FeCl₃를 사용하였을 경우의 형성된 필름의 투명도와 전기전도도를 비교한 결과, FTS를 사용한 경우 300 S/cm의 전기전도도와 87%의 투명도를 나타낸 반면 FeCl₃를 사용한 경우에는 20 S/cm의 전기전도도와 59%의 투명도를 나타내어 FTS를 사용한 경우 높은 전기전도도와 투명도를 나타내는 필름을 얻을 수 있었다. 문헌에 의하면 가열에 의하여 EDOT을 중합하는 데 있어서는, FTS를 산화제로 사용하는 경우에는 결정화가 일어나지 않고 중합이 천천히 진행되어 PEDOT이 용액내에서 안정하게 분산이 되어있기 때문에 코팅 작업시 용액을 일정 시간 동안 보관할 수 있는 장점이 있는 반면, FeCl₃를 사용할 경우에는 너무 빨리 중합이 진행되어 코팅 중이나 코팅 후에 곧바로 가열하여 중합을 유도하는 것이 바람직한 것으로 알려져 있다.¹⁸ 따라서 FTS를 산화제로 사용하였을 경우에는 EDOT의 중합이 더디게 일어나며 PEDOT의 침전물이 형성되지 않아 전체적으로 투명한 필름을 형성하고 추후의 가열에 의하여 중합이 완료되는 것으로 간주된다.

복합재료의 제조. 실리카 졸에 EDOT를 첨가한 후 산화제 용액을 혼합하여 전도성 복합재료 제조를 위한

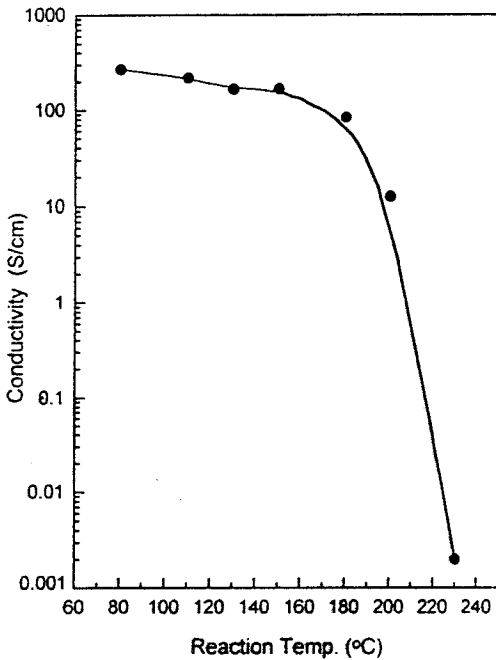


Figure 2. Conductivity of PEDOT/silica composite depending on reaction temperature (Reaction condition; EDOT/FTS = 1/2.25 mol ratio, PEDOT/silica = 0.8 wt. ratio, 1 hr).

혼합 용액을 제조하였다. 제조된 혼합 용액은 전도성 고분자의 중합 조건과 실리카의 졸-겔 공정을 고려하여 150 °C 하에서 1시간 동안 가열함으로써 겔화 반응과 동시에 EDOT의 중합을 유도하였다. 이 때 전도성 고분자 중합에는 FTS를 산화제로 사용하였다. Fig. 2는 복합재료 필름 제조 시에 중합온도에 따른 전기전도도의 변화를 나타낸 것이다. 이 때 개시제의 함량은 몰비로 단량체의 2.25배로, 전도성 고분자인 PEDOT와 실리카 고형분의 함량은 무게비로 0.8이 되게 고정하였다. Fig. 2에서 나타난 바와 같이 80 °C에서 150 °C까지는 전도성 복합재료의 전기전도도가 200 S/cm 정도로 일정하게 측정되었으나 180 °C 이상에서는 급격하게 감소하는 것을 관찰할 수 있다. 이것은 180 °C 이상의 고온에서는 중합과 동시에 탈도핑이 수반되기 때문인 것으로 생각된다. 이러한 결과를 바탕으로 이후의 모든 반응은 150 °C에서 반응을 진행하였다. 이는 실리카의 졸-겔 반응의 경우 고온에서 반응하는 것이 유리하기 때문이다.

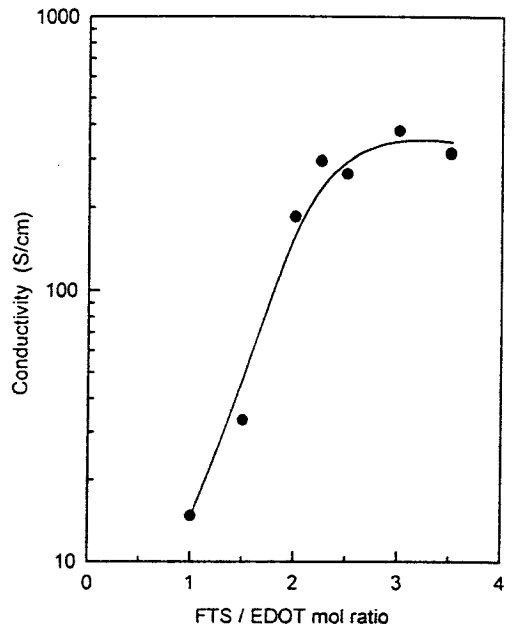


Figure 3. Conductivity of PEDOT/silica composites depending on FTS content (Reaction condition; PEDOT/silica = 0.8 wt. ratio at 150 °C, 1 hr).

Fig. 3은 복합재료 필름 제조시 개시제인 FTS의 함량변화에 따른 전기전도도의 변화를 나타내었다. 이 때 PEDOT와 실리카 고형분의 함량은 무게비로 0.8이 되게 고정하여 150 °C에서 반응을 진행하였다. Fig. 3에서 보는 바와 같이 개시제의 함량이 증가함에 따라 복합재료의 전기전도도는 급격하게 증가하다가 단량체의 2.25배의 몰비 이상에서 일정해짐을 관찰할 수 있다. 이것은 개시제의 함량이 2.25몰비 이하에서는 전도성 고분자의 중합과 산화가 충분히 일어나지 않기 때문인 것으로 사료된다. 이 결과를 통해 이후의 실험에서는 개시제의 함량은 몰비로 단량체의 2.25배로 고정하였다.

Fig. 4는 복합재료 필름 제조시에 PEDOT의 함량 변화에 따른 전기전도도와 광학 투명도의 변화를 나타낸 것이다. 이 때 실리카 고형분의 양은 실리카 졸 용액의 5 wt%이었다. 전기전도도는 PEDOT의 양이 많아짐에 따라 증가하는 것을 알 수 있으며, 실리카에 비하여 무게비로 약 0.8 이상에서는 그 증가폭이 점차로 감소함을 관찰할 수 있었다. 전기전도도와는 반대로, 투명도는 PEDOT의 함량이 증가함에 따라

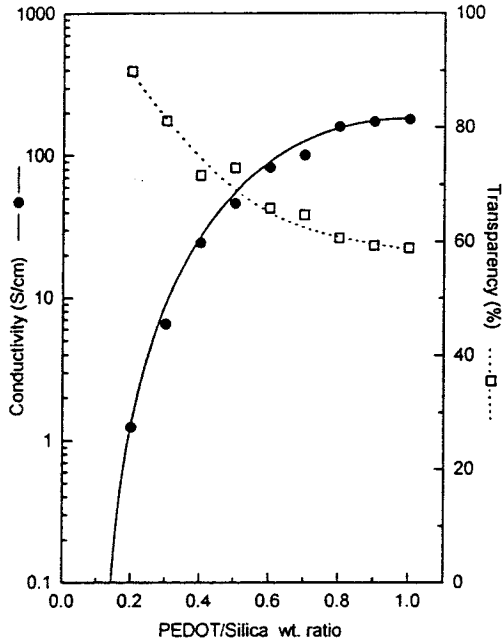


Figure 4. Conductivity and transparency of PEDOT/silica composites depending on PEDOT content (Reaction condition; EDOT/FTS=1/2.25 mol ratio at 150 °C, 1 hr).

점차로 감소하는 것을 알 수 있다. 이는 PEDOT의 함량이 증가함에 따라 복합재료 필름내의 전도성 고분자의 함량이 증가하여 전도성 고분자 사슬간의 전하이동이 보다 쉽게 진행되어 전도도는 증가하지만, PEDOT의 함량이 증가함에 따라 가시광선 영역의 빛을 흡수하는 양이 많아져 광학적 투명성은 점차로 감소하는 것 때문에 간주할 수 있다. 복합재료 제조시 PEDOT의 함량이 무게비로 0.8 이하에서 연필심 경도 9 H 이상이 나온 반면 순수한 PEDOT의 경우 1 H 이하로 실리카를 이용한 복합재료 제조시 경도가 큰 폭으로 증가함을 관찰할 수 있었다. 위의 결과를 종합하여 보면 복합재료 필름의 투명도, 전기전도도, 경도를 최적화하기 위해서는 복합 용액내의 PEDOT의 함량은 실리카의 고형분의 무게비로 약 0.8임을 알 수 있다.

복합재료의 전기전도도 및 투명도는 전도성 고분자의 함량에 따라 영향을 받지만, 또한 동일한 함량의 경우에는 두께에 따라 영향을 받게 된다. 스펀코터를 이용하여 코팅을 할 때 두께는 농도나 회전속도를 변

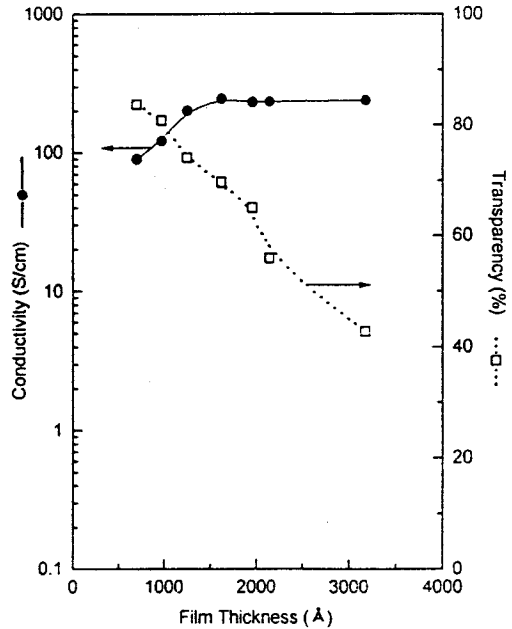


Figure 5. Conductivity and transparency of PEDOT/silica composites depending on coating thickness (Reaction condition; EDOT/FTS=1/2.25 mol ratio, PEDOT/silica=0.8 wt. ratio at 150 °C, 1 hr).

화함에 따라 조절이 가능하다. 최적의 전기전도도와 광학투명도를 얻기 위하여 PEDOT의 함량을 일정하게 유지하고 코팅 두께 변화에 따른 물성의 변화를 측정하였으며 이를 Fig. 5에 나타내었다. 코팅의 두께가 얇아짐에 따라 투명도는 증가하는 반면 전기전도도는 낮아지는 것을 볼 수 있다. 이는 전도성 고분자인 PEDOT의 양이 필름의 두께 방향으로 희박해짐에 따라 전도성 고분자 사슬간의 전하 이동이 다소 제한을 받기 때문인 것으로 사료되며, 두께가 1500 Å 이상에서는 전도성 고분자가 일정량 이상이 분포하여 전기전도도의 변화에 큰 영향을 주지 않는 것으로 사료된다. 이를 고려하여 본 실험에 사용된 모든 시료의 막두께는 1500 Å 이상이 되도록 하였다.

위의 조건들을 고려하여 제조된 복합재료는 100 S/cm 이상의 전기전도도와 80% 이상의 투명도, 9 H 이상의 막경도를 나타내는 복합재료의 제조가 가능하다.

복합재료의 전기 화학적 분석. ITO glass위에 복합용액을 코팅 후에 가열하여 복합재료 필름을 제조

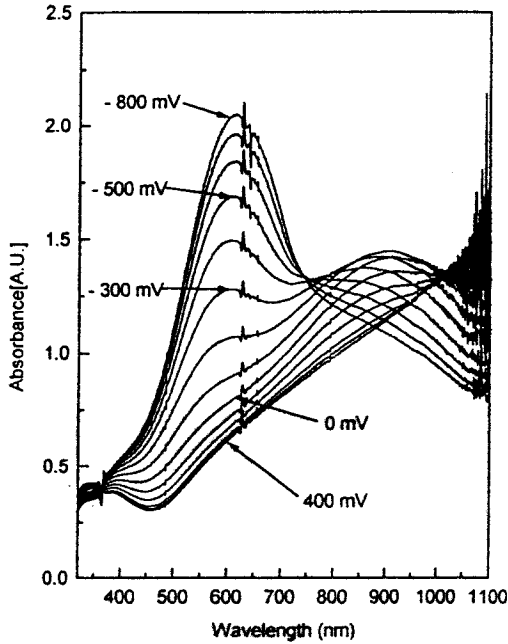


Figure 6. *In-situ* UV/Vis spectra of PEDOT/silica composite on ITO glass during electrochemical redox process in 0.05 M DBSA-Na/H₂O.

하였으며, 이 필름을 BAS사의 100B Potentiostat와 Hewlett Packard사의 HP 8453 UV/Vis spectrophotometer를 동시에 이용하여 산화-환원 상태 변화에 따른 전기화학적 광학 특성을 분석하였으며 이를 Fig. 6에 나타내었다. 환원상태에서 산화상태로 변해감에 따라 가시광선 영역인 600 nm 부근에서 흡수도가 감소하며 약 900 nm 영역의 흡수밴드가 증가하다가 감소함을 알 수 있다. 또한 1000 nm 이상의 영역에서는 흡수도가 꾸준히 증가함을 알 수 있다. 이와 같이 PEDOT은 환원상태에서 산화상태로 변해갈 때 가시광선 영역을 흡수하여 $\pi-\pi^*$ 전이되는 종의 농도가 줄어들고, 이에 따라 투명도가 증가함을 알 수 있다. 900 nm 영역의 흡수밴드가 증가하다가 감소하는 것은 밴드갭 에너지의 크기를 고려하여 보면, polaron의 생성에 따른 흡수 피크로 추정되며, 또한 산화상태가 증가함에 따라 1000 nm 이상의 흡수가 꾸준히 증가하는 것으로부터 bipolaron의 형성에 의한 것으로 유추된다. 따라서 산화상태가 점차 증가하게 되면 가시광선 영역의 흡수도가 낮아짐에 따라 광학 투

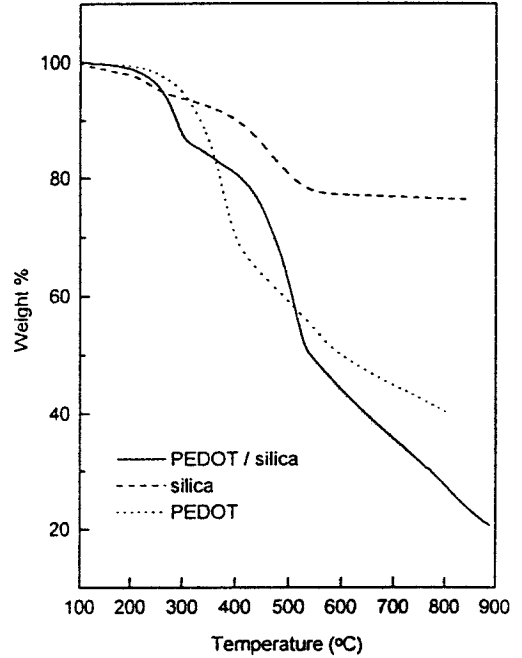


Figure 7. TGA thermograms of PEDOT, silica, and PEDOT/silica composite.

명도가 증가하며, 또한 자유 전하 이동체의 형성이 증가함에 따라 전기전도도의 증가를 예측할 수 있다.

복합재료의 열분석. TGA를 이용하여 실리카, PEDOT 및 복합재료의 열분해 과정을 관찰하였으며 이를 Fig. 7에 나타내었다. 실리카의 경우 500 °C까지 탈수반응에 따른 축합반응이 계속 진행되어 그 이상에서 안정한 무기물이 얻어짐을 알 수 있으며, PEDOT의 경우 300 °C 부근에서 탈도핑 과정을 수반하는 열분해가 일어남을 관찰하였다. 복합재료는 이들의 특성을 동시에 나타내며 약 250 °C까지는 열적으로 안정한 것으로 유추할 수 있다.

결 론

1. PEDOT와 실리카를 이용한 *in-situ* 증합을 통하여 우수한 전기전도도와 투명도, 경도를 나타내는 전도성 복합재료를 제조하였다.
2. 복합재료의 제조는 150 °C, 1시간의 증합 조건에서 개시제로 FTS를 전도성 단량체와 2.25 몰비로 사용하여 제조하였다.

3. 복합재료 제조시 전도성 고분자의 함량이 증가함에 따라 전기전도도는 증가하였으며 실리카에 대해 0.8 무게비가 되면서 전기전도도는 일정하게 나타났다. 또한 투명도는 PEDOT의 함량이 증가함에 따라 감소하였다.

4. 복합재료의 막경도는 PEDOT의 경우 연필심경도 1H 이하였으나 실리카와의 복합재료를 형성하면 9H 이상으로 뛰어난 경도의 증가를 나타내었다.

5. 복합재료의 막두께가 얇아짐에 따라 전기전도도는 감소하였으며 1500 Å 이상에서는 일정한 값을 나타내었다. 또한 투명도는 막두께가 얇아짐에 따라 증가하였다.

6. 복합재료의 산화-환원 상태에 따른 전기화학적 광학 특성 분석을 분석한 결과 산화상태가 진행됨에 따라 가시광선 영역의 흡수는 점차로 감소하는 반면, charge carrier의 형성은 증가함을 알 수 있다.

7. 복합재료의 열분석 결과 약 250 °C까지는 안정함을 알 수 있었다.

감사의 글: 이 논문은 성균관대학교의 1998년도 63학술연구비에 의하여 연구되었음.

참 고 문 헌

1. K. Y. Jen, R. Oboddie, and R. L. Elsenbaumer, *Polym. Mat. Sci. Eng.*, **53**, 79 (1985).
2. A. Kumar and J. R. Reynolds, *Macromolecules*, **29**(23), 7629 (1996).

3. J. H. Edwards and W. J. Feast, *Polymer*, **21**, 595 (1980).
4. M. A. De Paoli, R. J. Waltman, A. F. Diaz, and J. Bargon, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **23**, 1687 (1985).
5. J. Y. Lee, D. Y. Kim, and C. Y. Kim, *Synth. Met.*, **74**, 103 (1995).
6. R. B. Bjorklund and B. Lidberg, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1293 (1986).
7. E. Ruckenstein and Y. Sun, *Synth. Met.*, **75**, 79 (1995).
8. T. Ojio and S. Miyata, *Polym. J.*, **18**(1), 95 (1986).
9. Y. Wei, J.-M. Yeh, D. Jin, X. Jia, and J. Wang, *Chem. Mater.*, **7**, 969 (1995).
10. M. J. Adeogun and J. N. Hay, *Polym. Internl.*, **41**, 123 (1996).
11. M. Fujita and K. Honda, *Polym. Commun.*, **30**, 200 (1989).
12. J. O. Park, *Polym. Sci. and Tech. (Korea)*, **8**, 261 (1997).
13. Q. Pei, G. Zuccarello, M. Ahlskog, and O. Inganas, *Polymer*, **35**, 1347 (1994).
14. H. Yamato, K.-I. Kai, M. Ohwa, T. Asakura, T. Koshiba, and W. Wernet, *Synth. Met.*, **83**, 125 (1996).
15. W. Bantikassegn and O. Inganas, *Thin Solid Films*, **293**, 138 (1997).
16. C. J. Brinker and G. W. Scherer, "Sol-Gel Science", Academic Press, San Diego, 1990.
17. D. K. Park, *Polym. Sci. and Tech. (Korea)*, **8**, 248 (1997).
18. D. M. de Leeuw, P. A. Kraakman, P. F. G. Bongaerts, C. M. J. Mutsaers, and D. B. M. Klaassen, *Synth. Met.*, **66**, 263 (1994).